

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-072708

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C01D 15/02

C01G 51/00

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 03-108628

(71)Applicant : TECHNOL FINANCE CORP PTY
LTD

(22)Date of filing : 11.04.1991

(72)Inventor : MICHAEL MAKEPEACE
GUMMOW ROSALIND J

(30)Priority

Priority number : 90 2838
90 3996Priority date : 12.04.1990
12.04.1990

Priority country : ZA

ZA

(54) LITHIUM TRANSITION METAL OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a primary and secondary lithium cell and a battery having excellent working capacitance and a voltage by using a lithium transition metal oxide compd. obtained by laminating a lithium cation, a transition metal cation T and an oxygen anion as an electrode.

CONSTITUTION: A lithium transition metal oxide compd. is obtained by allowing the suitable salt, hydroxide or oxide of lithium to react with the suitable salt, hydroxide or oxide of a transition metal T (e.g: Co and Ni) in a solid state and in an oxidative atmosphere containing oxygen. Mixing is executed by pulverizing and all the solid component of the mixture is made to 250 μ m at most. The lithium transition metal oxide compd. having a laminar structure in which an oxygen anion is arrayed in a laminar cubic-close-packed array in the state that an average valency of the transition metal T is (+3)-(+4) and a lithium cation is arrayed in laminar and a T cation is arrayed in laminar and octahedral is obtained by heating the mixture at 200-600° C for 12-168 hrs in the oxidative atmosphere.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3153561

[Date of registration] 26.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

【物件名】

刊行物10

刊行物10

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-72708

(43) 公開日 平成6年(1994)3月15日

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

F1

C01D 15/02

C01G 51/00

H01M 4/02

4/58

A

C

【添付書類】

15  080

審査請求 未請求 請求項の数17 (全15頁)

(21) 出願番号 特願平3-108628

(22) 出願日 平成3年(1991)4月11日

(31) 優先権主張番号 90/2838

(32) 優先日 1990年4月12日

(33) 優先権主張国 南アフリカ (ZA)

(31) 優先権主張番号 90/3996

(32) 優先日 1990年4月12日

(33) 優先権主張国 南アフリカ (ZA)

(71) 出願人 591084089

テクノロジー・ファイナンス・コーポレイ
ション (プロプライエタリイ) ・リミテツ
ドTECHNOLOGY FINANCE
CORPORATION (PROPRIE
TARY) LIMITED南アフリカ共和国、トランスバール・プロ
ビンス、サントン、グレイストン・ドラ
イブ・72、ダロス・バンク・ビルディング
、セカンド・フロア

(74) 代理人 弁理士 和田 昭

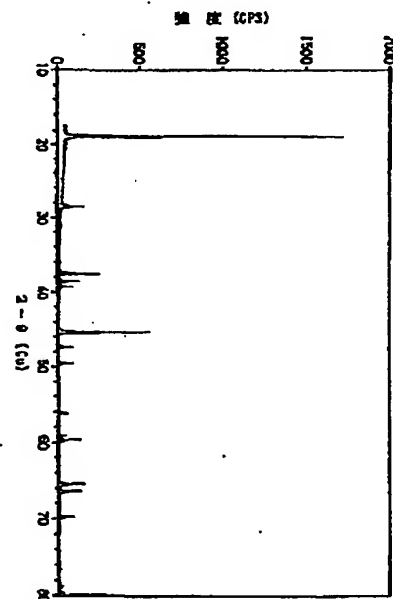
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム遷移金属酸化物

(57) 【要約】

【構成】 リチウム遷移金属酸化物化合物、およびその製造法において、リチウムカチオンと、遷移金属カチオンTと、酸素アニオンとから成り、リチウムカチオンの各層は酸素アニオンの2層間に各々挟持され、酸素アニオンの各層は前記リチウムカチオンの層の1つとTカチオンの1つの層との間に挟持され、遷移金属カチオンTは、コバルトカチオンとニッケルカチオンの不等混合物を含む。

【効果】 一次および二次リチウム電池およびバッテリーにおける使用において、優れた作動容量と電圧を有する。



(2)

特開平6-72708

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムカチオンと、遷移金属カチオンTと、酸素アニオンとから成り、積層されて成ることを特徴とするリチウム遷移金属酸化化合物において、該遷移金属カチオンTは+3～+4の平均原子価を有し、該化合物はリチウムカチオンを層状に配列し、かつTカチオンを八面体状に配して層状に配列した状態において、酸素アニオンを実質的に立方最密充填配列において層状に配列して成り、リチウムカチオンの各層は酸素アニオンの2層間に各々挟持され、かつ前記酸素アニオンの各層は前記リチウムカチオンの層の1つとTカチオンの1つの層との間に挟持され、該化合物中、該Tカチオンの75%～99.8%がTカチオン層中に配され、さらに残りのTカチオンがリチウムカチオンの層中に配され、該Tカチオンはコバルトカチオンと、コバルトカチオンとニッケルカチオンの混合物の中から選択した、積層されて成ることを特徴とするリチウム遷移金属酸化化合物。

【請求項2】 Tカチオンの90～97%をTカチオンの層中に配した請求項1記載の化合物。

【請求項3】 Tカチオンの平均原子価が+3 から+3.5 の間にある請求項1または請求項2記載の化合物。

【請求項4】 遷移金属カチオンTがコバルトカチオンとニッケルカチオンの不等混合物を含み、ニッケルカチオンが該混合物中における前記遷移金属カチオンTの25%以下の低い割合で混合物を構成する請求項1、2又は3記載の化合物。

【請求項5】 前記低い割合が該混合物中における遷移金属カチオンTの10%以下である請求項4記載の化合物。

【請求項6】 前記遷移金属カチオンTに加えて少量のドーパント遷移金属カチオンを含み、該ドーパントカチオンはMn、V、Fe、Cr、およびそれらの混合物の中から選択し、さらに該ドーパントカチオンはTカチオンとリチウムカチオンの前記層中においてTカチオン中に分散され、かつ該化合物中の遷移金属の総量の0.5～25%を構成する請求項1ないし5のいずれかに記載の化合物。

【請求項7】 ドーパントカチオンが化合物中の遷移金属カチオンの総量の5～10%を構成する請求項6記載の化合物。

【請求項8】 請求項1記載の積層リチウム遷移金属酸化化合物の製造法において、該製造法は：リチウムの塩、酸化物、もしくは水酸化物から選択した少なくとも1つのリチウム化合物から成る適切なリチウム成分と、コバルトの塩、酸化物、もしくは水酸化物およびコバルトとニッケルとの混合物の中から選択した少なくとも1つの遷移金属Tの化合物から成る適切な遷移金属成分とを微細分割した形で十分混合する段階と、該初期混合物をある温度まで、かつ請求項1の積層リチウム遷移金属酸化化合物を形成するに十分な期間にわた

り加熱する段階とから成り、この加熱の少なくとも一部は酸素を含有する適切な酸化雰囲気の下で行われ、混合される前記リチウム成分と前記遷移金属成分の一部は、製造されるリチウム遷移金属酸化化合物において遷移金属カチオンが+3～+4の原子価を有するように選択することを特徴とする前記製造法。

【請求項9】 混合を粉砕によって行う請求項8記載の製造法。

【請求項10】 混合の後、混合物の固体成分はすべて最大で250 μmである請求項8記載の製造法。

【請求項11】 混合をリチウム成分の溶液を遷移金属成分の溶液と混合することによって行い、その後該混合物の再結晶を行う請求項10記載の製造法。

【請求項12】 加熱を12～168時間の期間にわたり、200～600℃の温度で行い、酸化雰囲気を酸素、空気、およびそれらの混合物の中から選択した請求項8ないし11のいずれかに記載の製造法。

【請求項13】 加熱を初期において加熱期間の40～60%、400～500℃の温度にて真空条件下で行い、その後加熱期間の残余を前記酸化雰囲気中において行う請求項8ないし12のいずれかに記載の製造法。

【請求項14】 リチウム成分および遷移金属成分が、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物およびそれらの混合物の中から選択した化合物から成る請求項8ないし13項のいずれかに記載の製造法。

【請求項15】 該初期混合物をMn、V、Fe、Cr、およびそれらの混合物の中から選択した遷移金属の少なくとも1つの化合物を含むドーパント成分でドーピングすることを含む請求項8ないし14のいずれかに記載の製造法。

【請求項16】 ドーパント成分のドーピングを、例えば初期混合物中に、初期混合物中の遷移金属カチオンの総量の5～30%を構成するドーパント遷移金属カチオンを導入して行い、各ドーパント化合物は、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、およびそれらの混合物の中から選択した請求項15記載の製造法。

【請求項17】 該初期混合物中における前記成分の割合が、初期混合物の遷移金属含有量の総量に対するリチウムの原子比が1:0.7～1:2.5である請求項8ないし16のいずれかに記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、積層されて成ることを特徴とするリチウム遷移金属酸化化合物、およびその製造法に関する。

【0002】

【発明の開示】 この発明によれば、積層されて成ることを特徴とするリチウム遷移金属酸化化合物は、リチウムカチオンと、遷移金属カチオンTと、酸素アニオンとから成り、該遷移金属カチオンTは+3～+4の平均原子

50

(3)

特開平6-72708

3

価を有し、該化合物はリチウムカチオンを層状に配列し、かつTカチオンを八面体状に配して層状に配列した状態において、酸素アニオンを実質的に立方最密充填配列において層状に配列して成り、リチウムカチオンの各層は酸素アニオンの2層間に各々挟持され、かつ前記酸素アニオンの各層は前記リチウムカチオンの層の1つとTカチオンの1つの層との間に挟持され、該化合物中、該Tカチオンの75~99.8%がTカチオン層中に配され、さらに残りのTカチオンがリチウムカチオンの層中に配され、該Tカチオンはコバルトカチオンと、コバルトカチオンとニッケルカチオンの混合物との中から選択したものであることを特徴とする。

【0003】好ましくは、Tカチオンの90~97%をTカチオンの層中に配する。Tカチオンの平均原子価は+3から+3.5の範囲内にあればよい。

【0004】遷移金属カチオンTは、コバルトカチオンとニッケルカチオンの不等混合物を含むものとしてよく、その場合、ニッケルカチオンは該混合物中における前記遷移金属カチオンTのせいぜい25%以下という低い割合で混合物を構成するものとする。混合物中におけるニッケルカチオンのその低率は、該混合物中における遷移金属カチオンTの10%以下とすることが好ましい。

【0005】該化合物は、前記遷移金属カチオンTに加えてドーバント遷移金属カチオンを含むものとしてよく、該ドーバントカチオンはMn、V、Fe、Cr、およびそれらの混合物の中から選択し、さらに該ドーバントカチオンはTカチオンとリチウムカチオンの前記層中においてTカチオン中に分散され、かつ該化合物中の遷移金属の総量の0.5~25%を構成するものとする。代表的な例として、該ドーバントカチオンは化合物中の遷移金属カチオンの総量の5~10%を構成する。

【0006】本明細書中にて使用されている「積層されて成ることを特徴とする」という表現は、スピネル型構造を含むものである。この点に関し、理想的なスピネル型構造を有する化合物は、酸素原子が立方最密充填配列を成す状態における一般式 $A(B_2)O_4$ によって表されるが、この立方最密充填配列は理想的な充填配列からややずれて面共有型および辺共有型の四面体および八面体を含む負帯電アニオン配列を形成することがある。

【0007】一般式 $A(B_2)O_4$ を有する理想的な積層化合物においては、A原子は八面体状のカチオンとなり、B原子もまた八面体状のカチオンとなるため、AカチオンおよびBカチオンは最密充填された酸素アニオンの平面間に交互に層を成して八面体状に構成される。

【0008】理想的な ABO_4 の積層型構造においては、立方単位セルの原点が対称の中心(3m)にあり、最密充填された酸素アニオンが原型の三方空間群 $R\bar{3}m$ の6c地点に位置づけられる。前記単位セルの各々は、結晶学的に独立した2つの6c地点に位置する12の四面体空隙を備え、かつ結晶学的に不等価の2つの地点3aおよび

4

び3bに位置する6つの八面体空隙を備える。

【0009】理想的な ABO_4 の積層構造においては、リチウムカチオンが3a八面体の位置に存在し、Tカチオンが3b八面体の位置に存在する。この結果、三方晶系の単位セルにおいて12の四面体空隙が存在する。

【0010】しかしながら、Aカチオンがリチウムカチオンであり、Bカチオンが遷移金属カチオンである本発明のリチウム金属酸化化合物においては、カチオンが、通常Aカチオンの占めるべき八面体位置をBカチオンのあるものが占有し、また通常Bカチオンの占めるべき八面体位置をAカチオンのあるものが占有するという配列に再編成される。また、Aカチオンおよび/またはBカチオンの一部が、とくにリチウムカチオンがその構造体に電気化学的に挿入される間、あるいはリチウムカチオンがその構造体から電気化学的に抽出される間に四面体空隙の一部を占有する事態が起こりうる。この点に関し、本発明の化合物は、上記の理想的な積層型構造の ABO_4 、および理想化一般式 $A(B_2)O_4$ の理想的なスピネル型構造から外れた、積層されて成ることを特徴とする構造体を有することが可能であるが、それはその積層を前記理想的な積層とスピネル型構造によって与えられる準積層すなわち積層欠陥型構造との中間と見なすことができるという理由による。

【0011】理想的なスピネル型構造の $A(B_2)O_4$ においては、A原子は四面体位置を占めるカチオンとなり、B原子は八面体位置を占めるカチオンとなるため、AカチオンおよびBカチオンは、それぞれ四面体位置および八面体位置を占める。

【0012】理想的なスピネル型構造においては、立方単位セルの原点が対称の中心(3m)にあり、最密充填された酸素アニオンが原型のスピネル空間群 $Fd\bar{3}m$ の32e地点に位置づけられる。前記単位セルの各々は、結晶学的に不等価の地点すなわち8a、8b、および48f地点に位置する64の四面体空隙を備え、かつ結晶学的に不等価の2つの地点16cおよび16dに位置する32の八面体空隙をも備える。

【0013】 $A(B_2)O_4$ スピネルにおいては、Aカチオンが8a八面体の位置に存在し、Bカチオンが16d八面体の位置に存在する。この結果、三方晶系の単位セルにおいて56の四面体空隙と16の八面体空隙が存在する。単位セルにおけるAカチオンおよびBカチオンのこの配列は、正スピネル構造として知られている。

【0014】しかしながら、スピネル型構造において、カチオンが、通常Aカチオンの占めるべき八面体位置をBカチオンのあるものが占有し、また通常Bカチオンの占めるべき八面体位置をAカチオンのあるものが占有するという配列に再編成されるという事態が起こりうる。四面体位置を占める一部のBカチオンを λ とすると、正スピネル構造において λ の値は0となる。 λ の値が0.5の場合、そのスピネル構造は「逆スピネル構造」として

10

20

30

40

50

(4)

特開平6-72708

5

知られており、一般式 $B(AB)_0$ によって表される。 λ の中間値はスピネル構造を有する化合物において共通であり、また λ は特定の化合物においては必ずしも一定とはならないが、適切な条件の下で熱処理によって変えることができる場合もある。

【0015】本明細書の使用目的において、「スピネル型構造」という表現は、正スピネル構造に加え、逆スピネル構造および、 $0 < \lambda < 0.5$ の中間構造をも含むものである。

【0016】理想的な積層型 ABO_4 構造において、交互のカチオン層における八面体位置のBカチオン数の割合は1:0であるが(交互のカチオン層における八面体位置のAカチオン数の割合も同様)、一方、理想的なスピネル型構造の $A(B_2)_0$ においては、交互のカチオン層における八面体位置のBカチオン数の割合は1:0.33である。従って、Aカチオンがリチウムカチオンであり、Bカチオンが遷移金属カチオン、すなわち使用されているMn、V、Fe、および/またはCrカチオン等のドーバントを伴ったコバルトおよびコバルトカチオンとニッケルカチオンの混合物である本発明のリチウム遷移金属酸化合物の構造においては、交互のカチオン層における八面体位置のBカチオン数の割合は1:0と1:0.33との間となり、代表的な値としては1:0.03と1:0.25の間となる。

【0017】さらに、本発明の化合物は化学量論的正规化合物である必要はない。このため、該化合物は欠陥積層型構造または欠陥スピネル型構造のいずれを有するものでもよく、Aカチオンおよび/またはBカチオンの割合は理想的な積層型構造または理想的なスピネル構造における割合からずれて、例えば酸素比の高い積層型構造を有する特定の化合物の場合のように、構造体の四面体位置および/または八面体位置に積層欠陥が存在する結果になる。

【0018】従って、本明細書中に使用されている「スピネル型構造」という表現が欠陥スピネル型構造を含むことになる。

【0019】本発明のリチウム遷移金属酸化合物は、リチウムの適切な塩、水酸化物もしくは酸化物を酸素を含む酸化雰囲気の下で、前記遷移金属Tの適切な塩、水酸化物、もしくは酸化物と反応させる固相反応によって製造することができる。

【0020】従って、本発明のさらに別の側面によれば、上記の積層リチウム遷移金属酸化合物の製造法において、該製造法は:リチウムの塩、酸化物、もしくは水酸化物から選択した少なくとも1つのリチウム化合物から成る適切なリチウム成分と、コバルトの塩、酸化物、もしくは水酸化物およびコバルトとニッケルとの混合物の中から選択した少なくとも1つの遷移金属Tの化合物から成る適切な遷移金属成分とを微細分割した形で十分混合する段階と、該初期混合物をある温度まで、か

6

つ上記積層リチウム遷移金属酸化合物を形成するに十分な期間にわたり加熱する段階とから成り、この加熱の少なくとも一部は酸素を含有する適切な酸化雰囲気の下で行われ、混合される前記リチウム成分と前記遷移金属成分の一部は、製造されるリチウム遷移金属酸化合物において遷移金属カチオンが+3~+4の原子価を有するように選択することを特徴とする。

【0021】この混合は粉砕によって行うことができ、混合の後、混合物の固体成分はすべて最大で250 μm 、より好ましくは最大50 μm となるようにする。

【0022】また、混合はリチウム成分の溶液を水などの適切な溶媒による遷移金属成分の溶液と混合することによって行ってもよく、混合物の再結晶をこの後に行う。またこの他に、混合は水などの適切な液体によるリチウム成分と遷移金属成分のスラリーを構成することによって行うこともでき、このスラリーは前記成分の混合物として乾燥させることができる。

【0023】加熱は、12~168時間の期間、好ましくは15~30時間、例えば24時間にわたり、200~600℃の温度、好ましくは300~500℃、例えば400℃で行ってよく、酸化雰囲気は酸素、空気、およびそれらの混合物の中から選択する。始めに酸素が使われていない場合、ある特定の実施例においては、この加熱を初期において加熱期間の40~60%、例えば50%にわたり、400~500℃の温度にて真空条件下で行い、リチウムおよび遷移金属成分を酸化物に変換し、次いで前記酸化雰囲気中において、加熱期間の残余を例えば200~300℃で加熱し、本発明の混合金属酸化合物を形成する。

【0024】リチウム成分および遷移金属成分は、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物およびそれらの混合物の中から選択した化合物から成るものとして行うことができる。一般に、リチウムの適切な塩および遷移金属Tのそれは、前記炭酸塩および硝酸塩など、真空中において450℃で少なくとも4時間にわたり共に加熱するとLiおよびTの混合酸化物に変わってくる類のものである。この種の化合物は、350℃以上で4時間、真空中で単独で加熱すると、場合により、LiもしくはTの酸化物に変わってくる。

【0025】本製造法は、初期混合物をMn、V、Fe、Cr、およびそれらの混合物の中から選択した遷移金属の少なくとも1つの化合物を含むドーバント成分でドーピングすることを含み、このドーピングは例えば初期混合物中に、初期混合物中の遷移金属カチオンの総量の5~30%を構成するドーバント遷移金属カチオンを導入するものとしてよく、各ドーバント化合物は、原則として塩、酸化物、もしくは水酸化物である任意の適切な前記ドーバント遷移金属化合物を使用することができるが、代表的なものとしては炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、およびそれらの混合物の中から選択する。

【0026】好ましくは、初期混合物中における前記成

50

(5)

特開平6-72708

8

分の割合は、初期混合物の遷移金属含有量の総量に対するリチウムの原子比が1:0.7~1:2.5、より好ましくは、1:0.9~1:1.1となるようにする。

【0027】望ましい場合、混合物は、加熱する前に例えば2~10バールの圧力で加圧し、加熱後に粉体と対照的に固体単体加工物として残るような加工物を形成することにより固結してもよい。

【0028】酸化雰囲気中の酸素量を変化させることにより、温度および/または加熱期間、酸化数、もしくはTカチオンの原子価を限度内で変えることが可能であり、所望の原子価の値を得るためには定型の実験法を使用し、加熱される混合物中のLi:T原子比を変えてその値を設定しなければならない。

【0029】ある場合には、リチウムの化合物または使用する当該遷移金属の化合物のいかなるものも無水とすることが可能で、これによって得られるリチウム遷移金属酸化化合物もまた無水となる。これはリチウム遷移金属酸化化合物を本明細書に記載されている通りの電気化学的電池のカソードとして使用する場合に望ましい。その1つの例は、無水 Li_2CO_3 および無水 CoCO_3 を使用して

【0030】本発明のリチウム遷移金属酸化化合物は、電気化学的に活性のアノード材料としてリチウムを有する一次および二次の電気化学的電池における挿入電極(カソード)としての用途をもつことができる。

【0031】この発明は従ってまた、適切なリチウム含有アノードと、カソードと、アノードがそれによって電気化学的にカソードと結合される適切な電解液とを備えた電気化学的電池に拡張され、該カソードは上記の積層されたリチウム遷移金属酸化化合物から成ることを特徴とする。

【0032】この種電池は従って、概略次のように表される。すなわち、

Li (アノード) / 電解液 / リチウム遷移金属酸化化合物 (カソード)

リチウムそれ自身の他に、使用できる適切なリチウム含有アノードとしては他の金属または非金属元素との適切なリチウム含有合金等があり、その例としては、リチウム:アルミニウムおよびリチウム:シリコン比が業界で採用されている代表的なものであるようなリチウム/アルミニウム合金およびリチウム/シリコン合金、またリチウムが例えば黒鉛構造等の炭素質構造に層間挿入されたりリチウム/炭素アノード、あるいは $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ (ここで、 $0 < x < 6$) 等の適切なリチウム含有化合物といったものがある。

【0033】電解液は概ねリチウム含有の溶融塩電解液であるが、この電解液は、炭酸プロピレン、ジメトキシタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、もしくはそれらの混合物等の有機溶媒中に溶解した LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 等の適切な室温電解液とすると都合がよい。

【0034】リチウム遷移金属酸化カソードに関する限り、この電解液を酸素比の高いものとすることができ、それにより積層型構造における積層欠陥の存在が促進される。電池の充電時、リチウムカチオンが積層型構造の積層欠陥内に挿入されるとき、この種の積層欠陥はリチウムカチオンがより多くその構造に挿入されるよう促進され、これに伴って電池の容量が高められる。この電池の容量は一般にカソードによって制限されるものである。この結果、充電時、Tカチオンの酸化を伴いながら、また構造中の積層欠陥数の増大とともに、リチウムイオンが積層構造から除外される。

【0035】

【実施例】以下、この発明を例として下記の事例を参照して説明する。

【0036】事例では、 LiCoO_2 の対照標準を参照し、また添付図面に基づき、本発明に従うリチウム遷移金属酸化化合物の製造法並びに特徴を説明する。図面において、図1は事例1の生成物(対照標準)におけるX線回折トレース図で、 $\text{CuK}\alpha$ 放射を用い、 $10\sim 80^\circ$ の 2θ 範囲において計数毎秒単位で示したものの、図2は事例2の生成物における同様のトレース図(本発明)、図3は生成物を化学的に脱リチウム化した後の事例2の生成物における同様のトレース図、図4は事例4の生成物における同様のトレース図(本発明)、図5は事例5の生成物における同様のトレース図(本発明)、図6は事例6の生成物における同様のトレース図(本発明)、図7は電気化学的電池のカソードとして使用したときの事例1および2の生成物におけるカソード中に存在するリチウムと電圧(V)との関係を示す図、図8aは電気化学的電池のカソードとして使用したときの事例1の生成物における容量(mAh/g)と電圧(V)との関係を示す図、図8bは事例2の生成物における図8aと同様の関係図、図8cは事例5の生成物における図8bと同様の関係図、図9aは電気化学的電池のカソードとして使用したときの事例1の生成物における電圧(V)と電流(mA)とのボルタモグラム図、そして図9bは事例2の生成物における図9aと同様のボルタモグラム図である。

【0037】事例1(対照標準)

Li_2CO_3 と CoCO_3 とのある特定の混合物を、これらの初期開始材料をモル比 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{CoCO}_3 = 1:2$ で、 50μ 未満の粒径をもつ混合物が得られるまで乾燥粉砕することにより作製した。このようにして得られた混合物を空气中で乾燥させ、空气中で 900°C まで加熱し、空气中に24時間放置した。リチウムコバルト酸化化合物が得られたが、これを冷却し、乳鉢と乳棒で粉砕し、空气中でさらに24時間 900°C で加熱し、そして冷却後、X線回折にさらした。そのX線回折パターンのトレースを図1に示す。

【0038】図1の解析により、この化合物は LiCoO_2 と表すことのできる積層型構造の顕著な特性を有することが分かる。ここで、 LiCoO_2 はLi:Co原子比が1:1に近

(6)

特開平6-72708

9

10

く、かつ実質的に最密充填された酸素アニオン層間の交互層における八面体位置にLiおよびCoのカチオンが存在する岩塩型構造を有するものである。

【0039】事例2 (本発明)

この事例では、 Li_2CO_3 および CoCO_3 を、乳鉢と乳棒を用い、モル比 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 1 : 2$ でヘキサンによく混合し、次いで $20^\circ\text{C}/\text{hr}$ の温度上昇率で 400°C まで加熱した。その後、約1週間、 400°C に維持した。

【0040】実質的に単相の生成物が得られたが、これは本発明に従うリチウムコバルト酸化合物であり、 $\text{Li} : \text{Co}$ 比が1:1に近くそれにわずかに満たない LiCoO_2 と表すことのできるものであった。

【0041】この生成物のX線回折パターンのトレースが図2に示されているが、このトレースの解析により本生成物が実質的に積層型構造を有することが分かる。

【0042】図2と図1におけるいくつか特定のピークにおける相対強度の差は、図2におけるある特定の吸収併合されたピークから明らかである。結果として、図1において $65^\circ 2\theta$ と $67^\circ 2\theta$ の間で2つのピークが明瞭であるが、図2においては約 $66^\circ 2\theta$ に1つのピークだけが明らかである。このことは、本発明の化合物(本事例および図2)と、本発明に従わない対照標準として使用されている標準(事例1および図1)との間における重要な構造上の差異を示すものである。

【0043】事例3

事例2において生成されたリチウムコバルト酸化合物からリチウムを化学的に抽出してリチウム含有量を変化させた試料を作製した。この化学的抽出は事例2における生成物1gを水15ml、および種々の量の5N硫酸に加えることにより行った。それらの試料をリチウムの所要量が抽出されるまで連続的にかき混ぜたが、所要期間は1時間から1週間であった。リチウム濃度は原子吸光分析法によって測定した。全体として、使用する酸の量が多いほど、一定程度の抽出に要する期間は短縮されることが分かった。

【0044】すべての場合において、脱リチウム化における生成物は単相であることが明らかであった。

【0045】図3は、リチウム含有量が次式に相当する脱リチウム化生成物におけるX線回折パターンのトレースを示す。すなわち、 $\text{Li}_{1-y}\text{CoO}_2$ ここで y はおよそ0.7であるから、 $\text{Li}_{0.3}\text{CoO}_2$ となる。

【0046】事例4 (本発明)

この事例では、 LiNO_3 および $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を $\text{LiNO}_3 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 = 1 : 2$ のモル比において脱イオン化水に溶解し、その後、再結晶、乾燥、そして空気中で 400°C において5時間加熱した。

【0047】実質的に単相の生成物が得られたが、これは LiCoO_2 と表すことのできる本発明に従うリチウムコバルト酸化合物であった。

【0048】この生成物のX線回折パターン・トレースが

図4に示されており、このトレースの解析により、本生成物は、 $(\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1-x}) (\text{Co}_{1-x}\text{Li}_{1-x}) \text{O}_2$ と表すことのできる顕著なスピネル型構造を有することが分かるが、これは小さい割合の前記積層型構造と混合させることができる。

【0049】 $31 \sim 32^\circ 2\theta$ における(220) ピークは、 $\text{A}(\text{B}_2)\text{O}_4$ スピネル構造における四面体状のA位置にコバルトがいくらか存する証拠となり、本生成物のスピネル構造が正スピネル構造と逆スピネル構造との中間であることを示している。

【0050】事例5 (本発明)

CoCO_3 の初期化合物の10%モル比を $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ で置き換えた点を除き、事例2を繰り返した。この結果得られた生成物のX線回折パターンのトレースが図5に示されている。この生成物は次式によって表すことができる。すなわち、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ である。

【0051】事例6 (本発明)

CoCO_3 の初期化合物の20%モル比を $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ で置き換えた点を除き、事例2を繰り返した。この結果得られた生成物のX線回折パターンのトレースが図6に示されている。この生成物は次式によって表すことができる。すなわち、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 。

【0052】事例7

事例2 (本発明) の生成物を、Li (アノード) / 炭酸プロピレン中に1モル LiClO_4 (電解液) / 生成物 (カソード)、ポリテトラフルオロエチレンアセチレンブラックという種類の電気化学的電池におけるカソードとして用い、電気化学的にリチウム抽出 (充電) を行った。

【0053】リチウム含有量に対する(すなわち、 Li_xCoO_2 における x に対する) 開路電圧 (V) の関係図が図7に示されている。

【0054】比較のため、図7に水島等による Mat. Res. Bull. Vol 15、第783～789ページ(1980)に記載の、事例1によって生成される種類の LiCoO_2 カソードにおける同様の(参考)グラフを示す。その2つのグラフは明らかにはっきりと異なっている。事例2の生成物におけるグラフは、参考グラフと同様、脱リチウム化時における電圧の急速な初期増加を示している。しかしながら、 Li_xCoO_2 における x の値0.95に対し、事例2の生成物の電圧は3.63Vであるが、参考例においては3.95Vである。事例2の生成物の脱リチウム化がさらに進むと、2相の一定電圧でプラトーに落ち、 x の値は0.1となる。一方、参考の LiCoO_2 は単相反応の代表的な電気化学曲線を示し、電圧は安定して上昇し、 x の値0.1で4.75Vに達する。

【0055】事例8

事例7で説明したのと同様の電池を、それらのカソードにそれぞれ事例1、2、および5の生成物を使って構成し、充電電流率および放電電流率をそれぞれ $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ および $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ として充電/放電サイクルを行った。

(7)

特開平6-72708

11

12

充電時および放電時の電圧 (V) 対容量 (mAh/g) のグラフを、事例1の生成物を用いた電池において図8 aに示す。また、図8 bでは、事例2の生成物を用いた電池の場合の同様のグラフを示している。さらに、図8 cは事例5の生成物を用いた電池の場合の同様のグラフを示すものである。図8 bおよび図8 cではそれぞれのカソードが図8 aの場合より小さい容量をもつことを示しているが、これらのカソードに対しさらに改良を重ねることができると考えられる。さらに図8 aにおいては3.8 V以上で当該電池の放電の大部分が示されるのに比べて、図8 bおよび図8 cでは、3.5 ~ 3.2Vの間でそれらの容量の大部分を放電することが示されている。図8 aにグラフが示されている電池のカソードは、従って、図8 bおよび図8 cの場合よりきわめて多くの酸化を行っており、この種の電池において使用される電解液の多くにおいて安定性が低いものとなると予想される。

【0056】事例9

事例1および2の生成物にサイクリックボルタメトリー試験を行った。結果を、それぞれ、事例1の対照標準生成物および事例2の本発明の生成物の場合において、図9 aおよび図9 bのサイクリックボルタモグラム図に示す。

【0057】図9 aは、1mV/sec のスキャン速度で作成した事例1の生成物における代表的なボルタモグラム図である。図9 aより、リチウム抽出と再挿入は、カソードのいかなる構造上の変形をも示すことなく、逆転可能であることが明らかである。

【0058】図9 bは、事例2の生成物における代表的なボルタモグラム図である。初期開路電圧値は3.42V、かつ初期カソードスキャンは0.5 mV/secであり、ピークは全く観測されなかった。続くアノードスキャンにおいては、約3.7 Vでわずかに肩を伴いながら約4.0 Vでただ1つ酸化ピークが観測された。4.0 Vにおけるそのピークの初期部分はおそらく構造の3 a位置からのリチウムイオンの除去に起因すると考えられる。3.7 Vにおける前配層はおそらくリチウムイオンのリチウム層の四面体位置への構造再編成に起因するであろう。4.0 Vにおけるピークは従って、再編成された構造からのリチウムイオンの除去に基づくものであろう。

【0059】図9 bにおける第2のカソードスキャンは、それぞれ3.72Vおよび3.20Vにおける2つの減少ピークを示している。3.72Vでのピークはおそらく、再編成された結晶構造におけるリチウム比の高い層の四面体位置に対する少数のリチウムイオンの再挿入に関連するものと考えられる。3.20Vでの大きなピークは従って、四面体位置のリチウムイオンの八面体3 a位置への変位、および余分のリチウムイオンの構造体の残りの3 a位置への再挿入に対応するであろう。

【0060】カソードスキャンおよびアノードスキャンの繰り返し (図9 bにおいて最初の3度のスキャンの番

号が付けられている) は、当該挿入/抽出のメカニズムが逆転可能であることを示している。これは例えば積層 Li_2VO_4 と対照させることができ、積層 Li_2VO_4 においては、バナジウムイオンが3 b八面体位置から3 a八面体位置へ移動した結果生じる積層構造の損失のため、構造体からのリチウム抽出は逆転不可能であることが分かっている。図9 bに示す構造の明かな再編成はまた図9 aと対照をなし、図9 aにおいてはそのような再編成は全く見られない。

【0061】図1から図6までのX線回折パターントレース、および中性子回折データに基づき、事例の生成物に対して様々な構造解析を行った。この結果、中性子回折プロファイルを調査検討することにより事例2の生成物の構造を詳細に求めた。

【0062】この構造を検討することにより、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($\text{Co}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_2$) (ここで、 Co_{1-x} は初期コバルト層中のコバルトイオンを指す) によって表されるイオン分布が得られた。これは、コバルトイオンの4 ~ 8%がリチウム比の高い層に位置することを示唆している。

【0063】事例3の脱リチウム化生成物の場合、その構造を図3のピークの強度を検討することによって同様に求めた。

【0064】この構造を検討することにより、事例2の生成物の場合と類似した、しかし初期リチウム層の八面体および四面体位置における約0.3 リチウムイオンの分布を伴うコバルトイオン分布が得られた。

【0065】

【発明の効果】事例1、2、および4のリチウムコバルト酸化生成物は、下記のタイプの電気化学的電池のカソードとして使用することができる。すなわち、 $\text{Li}/$ 電解液/生成物ここで、電解液は炭酸プロピレン中の LiClO_4 であり、生成物は微粒形式で適切な割合の黒鉛粉体もしくはポリテトラフルオロエチレンアセチレンブラックと混合されたもので、かつ電解液によって Li アノードと結合されたものである。

【0066】この種の電池の電気化学的放電時には、 Li カチオンのカソード中への挿入によってカソード放電反応生成物が形成され、これに伴ってカソードの Co が減少する。

【0067】この放電は逆転可能であり、電気化学的充電時には Li カチオンがカソードから抽出され、これにカソード内の Co の酸化が伴う。

【0068】これらの化合物は化学的に、または電気化学的に上記の通り作製することができる。

【0069】初期開始材料における $\text{Li}:\text{Co}$ 原子比を制御することにより、限度内において、カソードの作動容量を変えることができる。すなわち、リチウム遷移金属酸化化合物の組成を変えることにより作動容量を変えることができる。また、酸化雰囲気、温度および反応時間を制御することにより、該化合物の酸素含有量を変えるこ

(8)

特開平6-72708

13

とも可能であり、これによって積層して成ることを特徴とする欠陥積層型構造を実現し、電極の作動容量を一層向上させることができる。

【0070】以上、この発明をTがCoである場合の化合物に関して詳細に説明したが、本発明はTがCoのNiとの混合物である場合、そしてそれぞれの場合において Mn、V、Fe、および Cr のうちの1つもしくはそれ以上を用いて随時ドーピングを施した化合物の場合に対しても基本的に適用されるものである。

【0071】望ましい場合、本発明に従う積層型化合物は、金属Tの一部に代えて、例えば前記 Mn、V、Fe またはそれらの混合物等の前記他の遷移金属カチオンの少量（原子量比で金属Tの25%未満、好ましくは5~15%、例えば5~10%）で置き換えることにより安定化することができる。他の遷移金属カチオンは、とくに本発明に従う該化合物を下記に述べるタイプの電気化学的電池において電極として使用する場合に、該積層構造を安定化させることができる。

【0072】スピネル型構造および積層型構造を有する電極は、活性アノード物質としてリチウムを備える一次および二次電池における使用、並びにそれらのバッテリーにおける使用において、従来より広範な研究がなされている。多くの注目を集めてきたのは A を Li、B を Co とする ABO_4 タイプの積層化合物、および A を Li、B を Mn、V もしくは Ti とする $A(B_2)_2O_4$ タイプのスピネル化合物である。これらの化合物、とくに $Li_{1-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x < 0.5$)、および $Li_{1-x}(Mn_x)O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) においてはリチウムを挿入・抽出することが可能であり、これらの化合物はそれぞれ、多かれ少なかれ、値xの広範囲にわたって各々の積層構造およびスピネル構造に対してリチウムを挿入・抽出を行うことができる。リチウムコバルト酸化タイプのカソードの重要で有意義な特性は、その CoO_4 積層構造がLiイオンの運搬のための二次元格子間空間を与え、 $Li/LiCoO_4$ 電池における放電時（リチウム挿入）および充電時（リチウム抽出）のいずれの間にも全く影響を受けないということである。リチウムマンガン酸化タイプのカソードにおいても同様に、 $(Mn_2)_2O_4$ スピネル枠もしくはその構造がLiイオンの運搬のための三

14

次元格子間空間を与え、リチウム/ $LiMn_2O_4$ 電気化学的電池における放電時（リチウム挿入）および充電時（リチウム抽出）のいずれの間にも全く影響を受けない。

【0073】この発明は、TがCoおよびCoとNiとの混合物の中から選択される（理想的な積層構造と理想的なスピネル構造の積層との中間の）この発明の新規な積層構造の電気化学的電池において種々類似の使用がなされることを意図したものである。公知の類似の積層型もしくはスピネル型カソードの形態、例えば $LiCoO_4$ 等を凌ぐこれら積層カソードの形態の利点は、本発明の積層形態が例えば350~450℃において作製することができ、一次および二次リチウム電池およびバッテリーにおける使用において、優れた作動容量と電圧を提供することにある。

【図面の簡単な説明】

【図1】対照標準における生成物のX線回折パターンのトレース図。

【図2】本発明の一実施例における生成物のX線回折パターンのトレース図。

【図3】脱リチウム化した生成物のX線回折パターンのトレース図。

【図4】本発明の他の例における生成物のX線回折パターンのトレース図。

【図5】本発明の他の例における生成物のX線回折パターンのトレース図。

【図6】本発明の他の例における生成物のX線回折パターンのトレース図。

【図7】本発明と対照標準におけるリチウム含有量に対する開路電圧の関係図。

【図8】(a)は対照標準における生成物の充電時および放電時の電圧と容量の関係図。

(b)は本発明における生成物の充電時および放電時の電圧と容量の関係図。

(c)は本発明の他の例における生成物の充電時および放電時の電圧と容量の関係図。

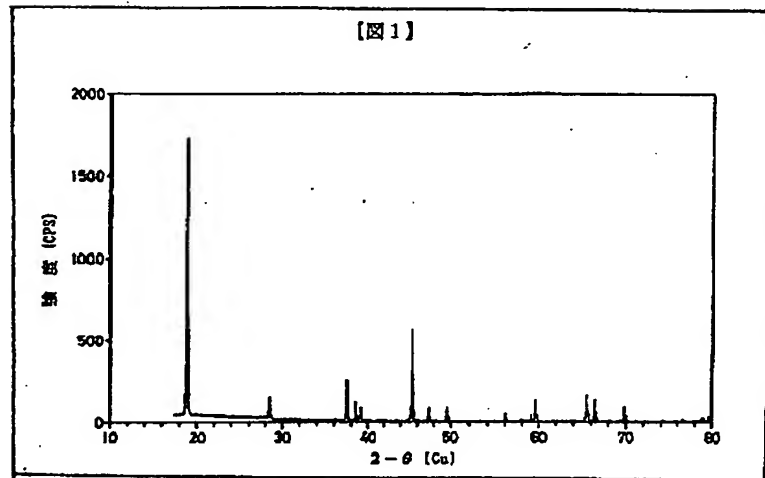
【図9】(a)は対照標準における生成物のボルタモグラム図。

(b)は本発明における生成物のボルタモグラム図。

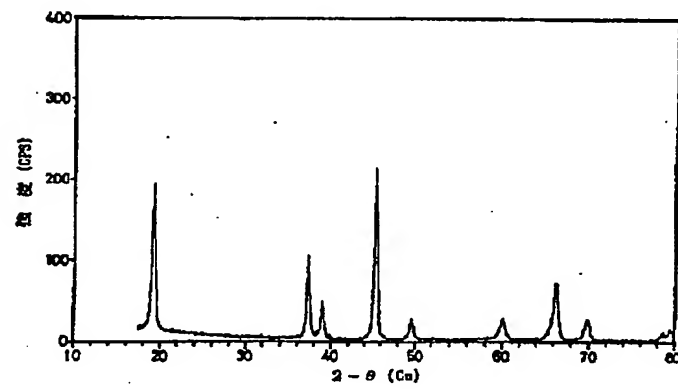
(9)

特開平6-72708

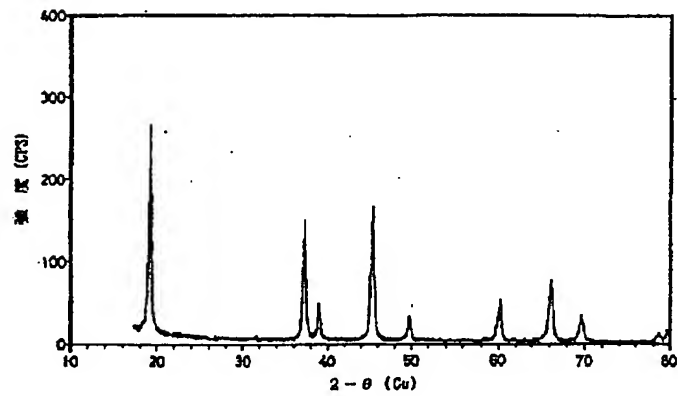
【図1】



【図2】



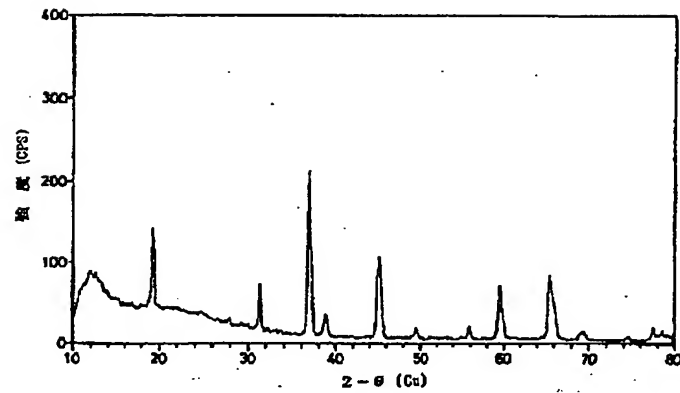
【図3】



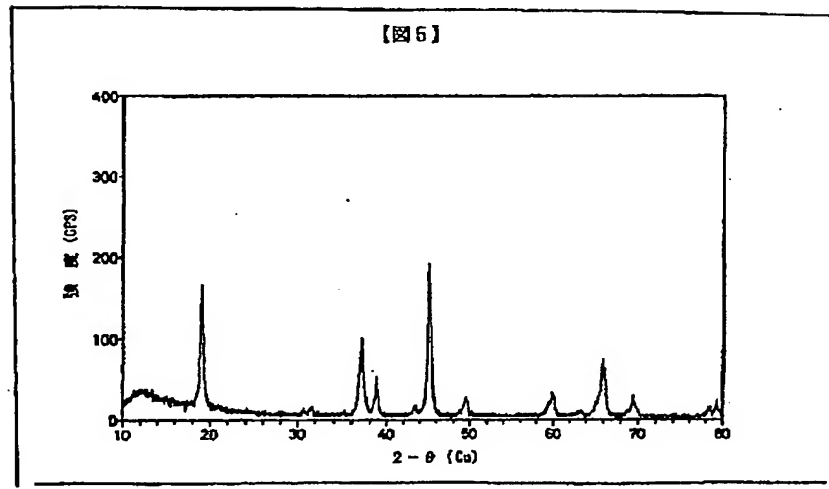
(10)

特開平 6-72708

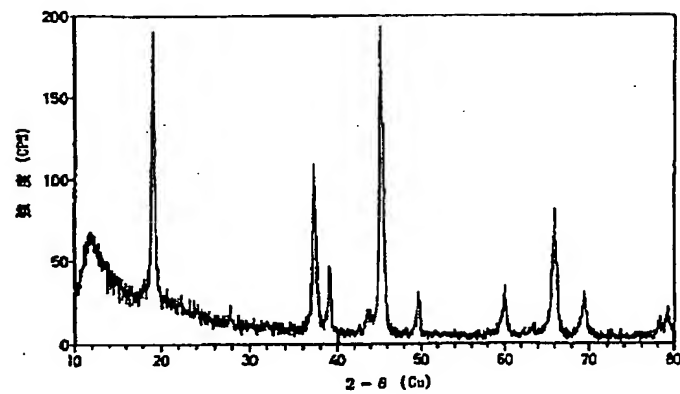
【図4】



【図5】



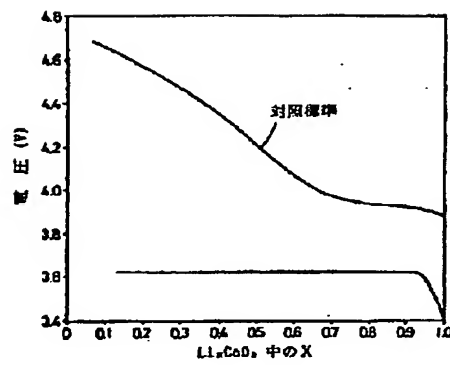
【図6】



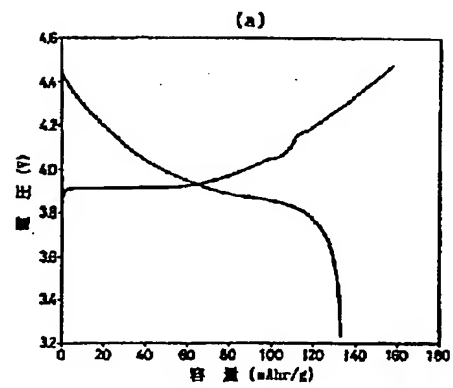
(11)

特開平6-72708

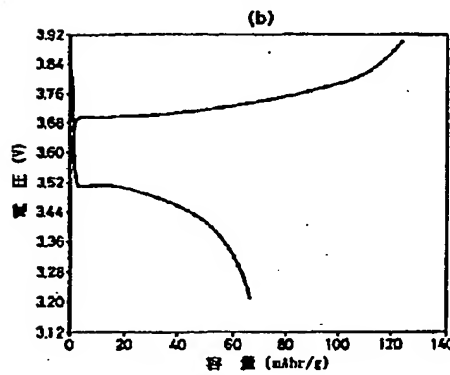
【図7】



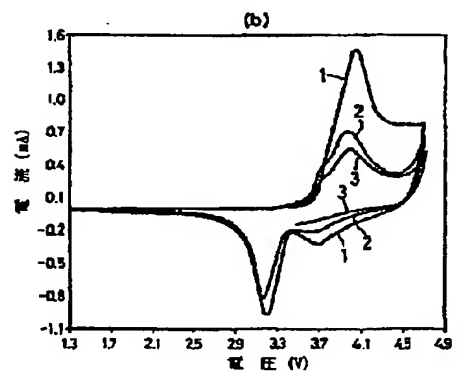
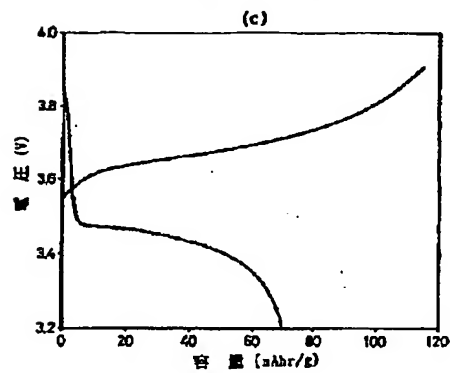
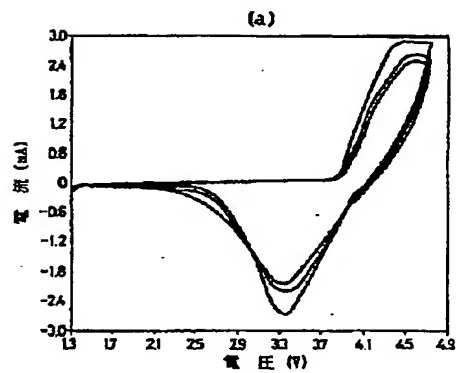
【図8】



【図8】



【図9】



(12)

特開平 6-72708

【手続補正書】

【提出日】平成 5 年 7 月 5 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】対照標準における生成物の X 線回折パターンの
トレース図。【図 2】本発明の一実施例における生成物の X 線回折パ
ターンのトレース図。【図 3】脱リチウム化した生成物の X 線回折パターンの
トレース図。【図 4】本発明の他の例における生成物の X 線回折パ
ターンのトレース図。【図 5】本発明の他の例における生成物の X 線回折パ
ターンのトレース図。

【図 6】本発明の他の例における生成物の X 線回折パタ

ーンのトレース図。

【図 7】本発明と対照標準におけるリチウム含有量に対
する開路電圧の関係図。【図 8】対照標準における生成物の充電時および放電時
の電圧と容量の関係図。【図 9】本発明における生成物の充電時および放電時の
電圧と容量の関係図。【図 10】本発明の他の例における生成物の充電時およ
び放電時の電圧と容量の関係図。【図 11】対照標準における生成物のボルタモグラム
図。

【図 12】本発明における生成物のボルタモグラム図。

【手続補正 2】

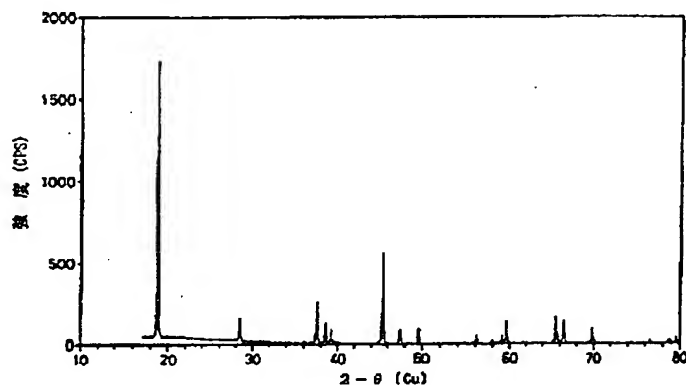
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

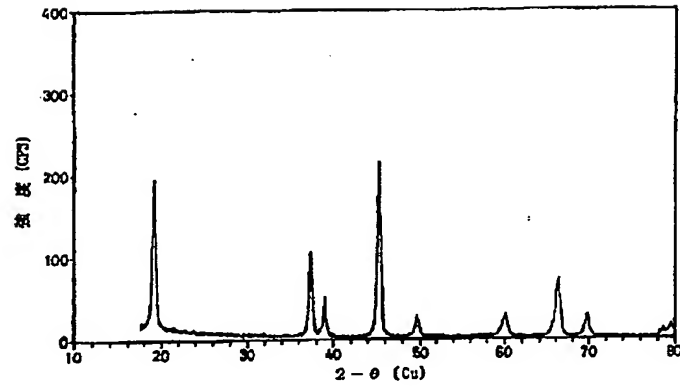
【図 1】



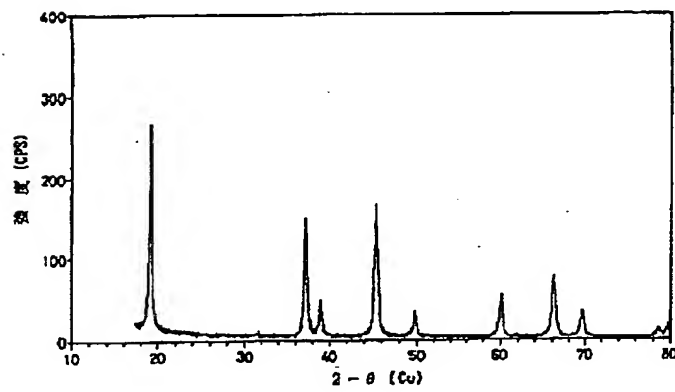
(13)

特開平 6-72708

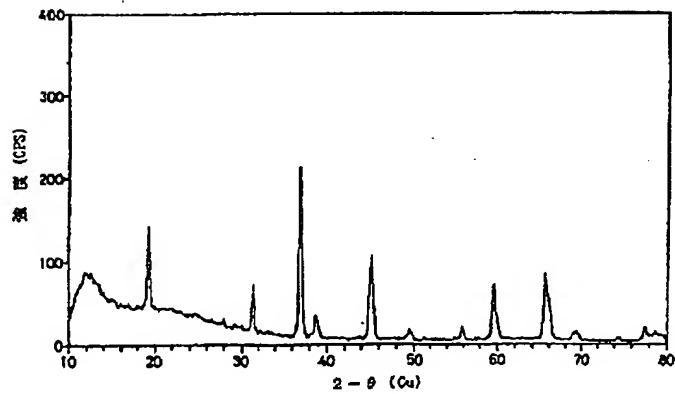
【図 2】



【図 3】



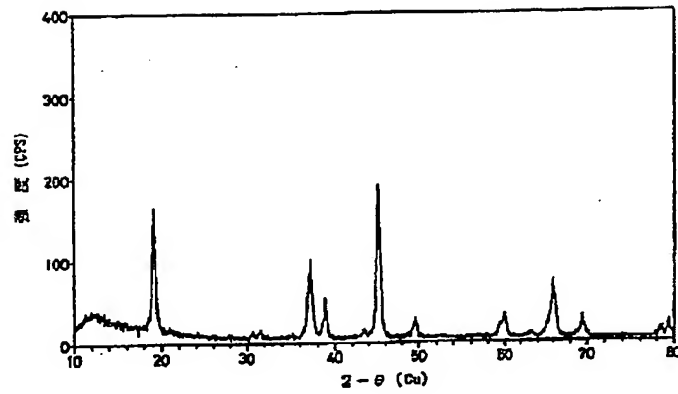
【図 4】



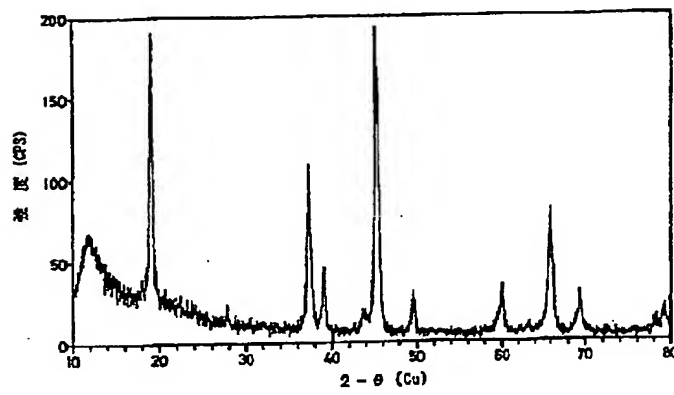
(14)

特開平 6-72708

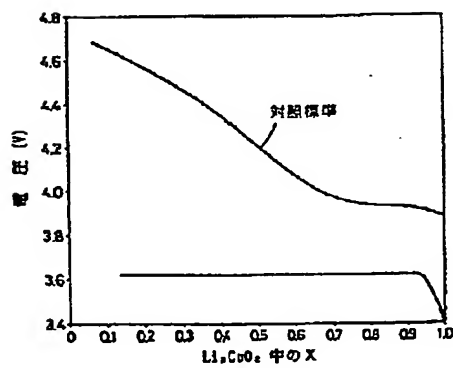
【図 5】



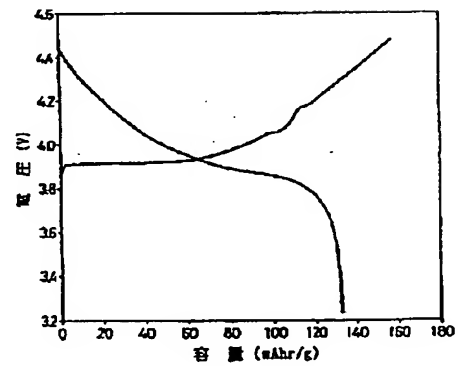
【図 6】



【図 7】



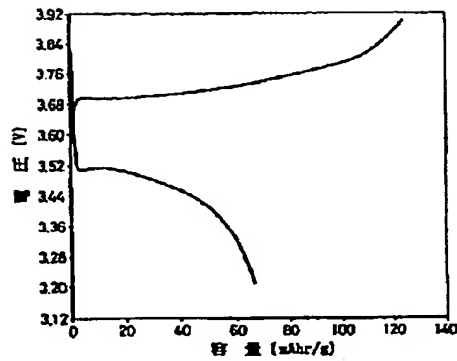
【図 8】



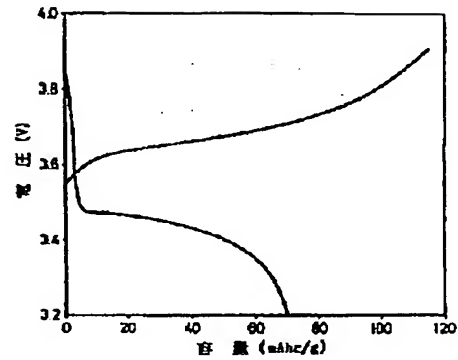
(15)

特開平6-72708

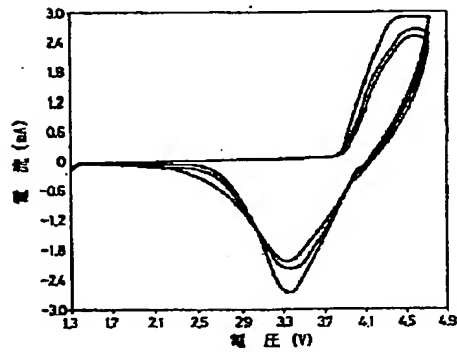
【図9】



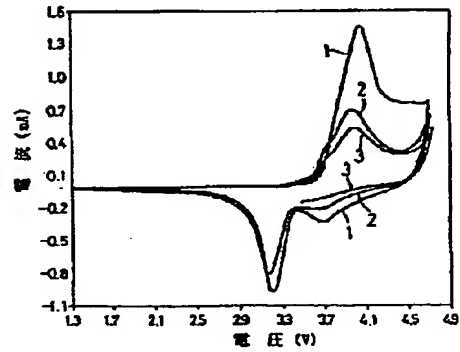
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 マイケル メイクピース
南アフリカ共和国、トランスバール プロ
ピンス、プレトリア、リンウッドリッジ、
カリバエア ストリート 153

(72)発明者 ロザリンド ジューン ガマウ
南アフリカ共和国、トランスバール プロ
ピンス、プレトリア、ガースフォンティ
ン、アルバート アダムソン ストリート
341

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.